Der Meerschaum von Kraubath in Steiermark

von

H. Leitmeier.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. März 1915.)

Während der Meerschaum bei den Umwandlungsprozessen, denen die Serpentine so häufig unterworfen sind, ziemlich verbreitet ist, war in dem Olivinfels-Serpentinvorkommen von Kraubath bisher dieses Mineral nicht gefunden worden; ein auffälliger Umstand, auf den mich noch vor meiner Untersuchung des Kraubather Gebietes, die mit Hilfe einer Subvention der Kaiserl. Akademie nunmehr im Gange ist, Herr Hofrat von Tschermak gesprächsweise aufmerksam machte. Bei meinen ersten Untersuchungen konnte ich nur das absolute Fehlen dieses Minerales im Bergrevier von Kraubath feststellen. Im Spätsommer 1913 wurde von den steirischen Magnesitwerken ein unbekanntes Mineral auf der östlichen Seite des Wintergrabens[1] durch einen neuangelegten Stollen angefahren. Die Untersuchung bestätigte die Vermutung, daß es sich um Meerschaum handelt.

Der Meerschaum von Kraubath bildet bandförmige Einlagerungen in den amorphen Magnesit, die in der Mächtigkeit von 1 *mm* bis zu 20 *dm* schwanken (wie der damalige Befund ergab). Das Mineral selbst ist teils blendend weiß, teils gelblich und grünlich gefärbt. Es bildet erdige Massen, die sehr weich und leicht zerreiblich sind, oder dichte (dem äußeren Auftreten nach) großmuschelige Aggregate; die letzteren sind gewöhnlich weiß oder gelblich. Diese gelbe Farbe rührt von

[1] Dies ist die Bezeichnung des Grabens auf der Spezialkarte; ortsüblich wird dieser Graben als Sommergraben bezeichnet und ein Parallelgraben als Wintergraben.

geringen Mengen Eisenoxyd her, wie ich analytisch feststellen konnte. Nur diese scheinbar dichten, nicht erdigen Massen erwiesen sich zu einer chemischen Untersuchung geeignet, da die erdigen Varietäten mit bedeutenden Mengen Magnesit gemengt waren. Nur auf erstere beziehen sich daher die folgenden Angaben. Die Grube, die unser Mineral enthält, ist sehr reich an Tageswässern und der Meerschaum kann nur in mit Wasser vollgesogenen Stufen gewonnen werden. Die Untersuchung wurde erst vorgenommen, nachdem das Mineral ein halbes Jahr gewöhnlicher Zimmertemperatur ausgesetzt war.

Unter dem Mikroskop erweist er sich als zum größeren Teil aus krystallisierten Fasern bestehend, die aber wiederum in kleine Fäserchen aufgelöst werden können. In der Längsrichtung der Fasern γ'.

Dichtebestimmungen haben an einem Mineral, das alle möglichen Flüssigkeiten zu adsorbieren vermag, keinen Wert.

Analyse.

Die quantitative Analyse zeigte, daß dem Mineral etwas Magnesit beigemengt ist.

MgO	24·88
CaO	0·14
FeO	0·63
CO_2	3·49
SiO_2	50·53
H_2O	20·00
	99·67

Wenn man in dieser Analyse die Kohlensäure und die dieser als Magnesiumcarbonat entsprechende Menge MgO abrechnet, so erhält man die im folgenden unter I angeführten Zahlen. Unter II sind die theoretischen, nach der Formel berechneten Werte angegeben:

	I	II
MgO	23·32	24·17
CaO	0·15	—
FeO	0·68	—
SiO_2	54·34	54·25
H_2O	21·51	21·58
	100·00	100·00

Denkt man sich das CaO und FeO als Vertreter des MgO im Minerale enthalten, so stimmt die Analyse in sehr befriedigender Weise mit der Formel

$$2MgO, 3SiO_2, 4H_2O,$$

die vielfach für Meerschaum angenommen wird, überein.

Und dennoch ist diese Übereinstimmung, so groß sie auch ist, nur eine rein zufällige.

Es wurden an diesem Meerschaummaterial, eben weil es so gut mit den theoretischen Werten übereinstimmt, eine Reihe von Versuchen über die Art des Wassergehaltes ausgeführt. Vorher muß aber ganz kurz auf die bisherigen Ansichten eingegangen werden (näheres siehe in C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie, Bd. II, p. 379 u. ff. und in der im späteren zitierten Arbeit von H. Michel).

W. Vernadsky[1] hat eine Trennung in eine α- und β-Form vorgeschlagen, je nachdem der betreffende Meerschaum mit Salzsäure gelatiniert oder nicht. Auf die Unsicherheit dieser Trennung hat F. Zambonini hingewiesen. A. Fersmann[2] hat die Vorkommen, die deutlich krystallin waren, Parasepiolithe genannt; sie geben bei 100° die Hälfte ihres Wassers ab und entsprechen der schon erwähnten Formel $H_8Mg_2Si_3O_{12}$. Er hat eine größere Anzahl von Analysen an solchen Parasepiolithen ausgeführt.[3] Von großer Bedeutung sind dann die eingehenden Untersuchungen von F. Zambonini.[4] Er prüfte die Art und Weise, wie das Wasser aus dem Meerschaum entweicht und wie er dieses wieder aufzunehmen imstande ist; dabei fand er auch, daß Meerschaum, der teilweise entwässert worden ist, imstande ist, an feuchter Luft bedeutend mehr Wasser wieder aufzunehmen, als er ursprünglich enthalten hat. Nach ihm ist die Formel $H_8Mg_2Si_3O_{12}$ durchaus nicht zu verallgemeinern; es ist auch nicht möglich

---

[1] W. Vernadsky, Zeitschr. Krystallogr., *34*, 46 (1901).

[2] A. Fersmann, Bull. de l'Acad. Imp. Scienc. St. Pétersbourg (1908), 255 und 637 und Čech. Akad. Wiss., *21*, 15.

[3] Siehe C. Doelter, Handbuch d. Min. Chem., II., 378.

[4] F. Zambonini, Atti R. Acad. Sc. Napoli, *16*, 1 (1908); Referat. Zeitschr. Kryst., *49*, 95 (1911).

zu entscheiden, wieviel vom Wasser des Meerschaumes Konstitutionswasser ist, da die Wasserabgabe eine durchaus kontinuierliche ist. Nach F. Zambonini hat die Art des Wassers im Meerschaum Ähnlichkeit mit dem Wasser der Hydrogele, besonders mit dem Gel der Kieselsäure. Wird der Meerschaum bei nicht zu niedriger Temperatur entwässert, so entstehen leere, wasserfreie Hohlräume, die sich mit Luft füllen, falls man das so entwässerte Material im Exsikkator stehen läßt. Zambonini spricht die Ansicht aus, daß dem Meerschaum eine ähnliche Struktur eigen sei, wie sie van Bemmelen für Hydrogele annimmt, die sogenannte Micellarstruktur. Auf diese Ansichten, die durch meine Untersuchungen gestützt werden, wird im späteren noch zurückzukommen sein.

H. Michel[1] hat dann Meerschaumvorkommen zunächst optisch untersucht und gefunden, daß sie teils krystallisiert und doppelbrechend sind, zum Teil aber aus sehr feinkörnigen, unter dem Mikroskop isotropen Partien bestehen. Diese isotropen Partien können entweder tatsächlich amorph sein, oder durch fein verteilte, sehr disperse, sich teilweise überlagernde Partien von Körperchen mit sehr geringer Doppelbrechung, — ein solches Mineral ist der krystallisierte Meerschaum — kann Isotropie auch bei sehr starker Vergrößerung vorgetäuscht werden. Um nun die Frage zu entscheiden, ob dieser isotrope Gemengteil ein Gel darstellt oder nicht, hat er ausgedehnte Färbeversuche gemacht und findet dabei deutlich die Trennung in einen basophilen und in einen oxyphilen Gemengteil (im Sinne von F. Hundeshagen). Der basophile Gemengteil entspricht dem amorphen, kolloiden Anteil, der oxyphile dem krystallisierten, wie sich optisch nachweisen ließ. Beim Glühen geht der Meerschaum in einen krystallisierten Körper über, das geglühte Pulver ist oxyphil.

Der Meerschaum von Kraubath erwies sich, wie bereits angedeutet, zum größeren Teil krystallisiert. Es wurden nun folgende Versuche ausgeführt.

[1] H. Michel, Kolloidzeitschr., *12*, 165 (1913).

Entwässerung über konzentrierter Schwefelsäure und Wiederaufnahme des Wassers.

Im folgenden ist unter 1 der Gewichtsverlust, beziehungsweise die Gewichtsabnahme in Prozenten angegeben, unter 2 ist der Verlust, beziehungsweise die Zunahme an Wasser in bezug auf den Gesamtwassergehalt des Meerschaumes (nach der Analyse auf p. 164 mit 20·00% bestimmt) angegeben.

Die Entwässerung betrug bei einer Temperatur von 20° C:

		1	2
Nach	1/4 Stunde	1·06%	5·3 %
»	1/2 »	1·79	8·9
»	1 »	2·48	12·4
»	2 Stunden	3·21	16·05
»	3 »	4·70	23·5
»	4 »	5·59	27·95
»	5 »	6·21	31·05
»	6 »	6·81	34·05
»	8 »	7·06	35·3
»	10 »	7·25	36·25
»	12 »	7·32	36·6
»	16 »	7·80	39·95
»	20 »	8·42	42·1
»	24 »	8·70	43·35
»	48 »	9·38	46·9
»	72 »	9·59	47·95
»	96 »	9·66	48·3
»	144 »	9·64	48·2
»	192 »	9·65	48·25

Diese Versuche ergaben somit, daß ungefähr die Hälfte des Gesamtwassers, über konzentrierte Schwefelsäure gebracht, entweicht.

Dieses Wasser wurde fast zur Gänze beim Stehenlassen an der Luft im Laboratorium wieder aufgenommen:

Nach 1/4 Stunde	1·39%	6·85%
» 1/2 »	2·92	14·6
» 3/4 »	4·18	20·9
» 1 »	5·30	26·5
» 1 1/4 Stunden	6·02	30·1
» 1 1/2 »	6·76	33·8
» 1 3/4 »	6·98	34·9
» 2 »	7·68	38·4
» 2 1/2 »	8·31	41·55
» 3 »	8·59	42·95
» 6 »	9·09	45·45
» 8 »	9·16	45·8
» 10 »	9·25	46·25
» 18 »	9·33	46·65
» 24 »	9·36	46·8
» 48 »	9·36	46·8

Es wird sonach nicht alles Wasser aufgenommen, eine Erklärung dafür kann vielleicht im späteren gefunden werden. Die Geschwindigkeit der Wiederaufnahme ist, wie aus den vorstehenden Tabellen hervorgeht, eine ganz erheblich größere, als die der Abgabe.

Wasseraufnahme des Meerschaumes an feuchter Luft.

Bei einer Neubestimmung des Glühverlustes (H_2O+CO_2) an demselben Pulver war aufgefallen, daß nicht derselbe Wert wie bei der Analyse erhalten wurde, wenn auch die Differenz im ganzen geringfügig war. Die Glühverlustbestimmung wurde einige Tage darauf wiederholt und gab nun wieder ein von der eben erst ausgeführten um ein geringes abweichendes Resultat. Die Differenz war aber doch so groß, daß ein Wägungsfehler ausgeschlossen erschien. Sie lag in der wechselnden Luftfeuchtigkeit und Temperatur im Arbeitsraume. Es wurde, um dies auch zahlenmäßig festzustellen, zehnmal in Zwischenräumen von je 3 Tagen der Glühverlust bestimmt und folgende Werte für H_2O+CO_2 erhalten:

23·60, 23·26, 23·89, 24·01, 23·43. 23·11, 23·65, 23·64, 23·24, 23·40%.

Dieser Umstand dürfte vielleicht auch bei der Erklärung der Differenz zwischen der Wasserabgabe über Schwefelsäure und der Wiederaufnahme mit zu berücksichtigen sein.

Meerschaum vermag Wasser an feuchter Luft in ziemlich bedeutenden Mengen aufzunehmen; Zambonini fand, daß Meerschaum, dem ein Teil seines Wassers durch Exponieren über Schwefelsäure entzogen worden war, an feuchter Luft mehr Wasser wieder aufnimmt, als er ursprünglich besessen hat.

Es wurde nun Meerschaum von Kraubath in einem mit Wasser gefüllten Exsikkator stehen gelassen und die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme untersucht:

						1	2
Nach	1 Stunde	betrug	die	Gewichtszunahme	......	5·27%	25·72%
»	2 Stunden	»	»	»	......	7·56	27·41
»	4 »	»	»	»	......	10·89	29·73
»	8 »	»	»	»	......	14·07	31·82
»	12 »	»	»	»	......	16·01	—
»	24 »	»	»	»	......	20·68	35·78
»	48 »	»	»	»	.....	22·83	36·98
»	72 »	»	»	»	......	23·15	37·07
»	96 »	»	»	»	......	23·87	—
»	108 »	»	»	»	......	23·90	37·56
»	120 »	»	»	»	......	24 08	37·64
»	144 »	»	»	»	......	23·90	37·56

Die unter 1 angeführten Zahlen geben die Gewichtszunahme an, die Zahlen unter 2 sind die tatsächlichen Wassergehalte der Substanz in Prozenten. Der Maximalwassergehalt beträgt somit 37·64%, da er aber nach weiterem Exponieren über feuchter Luft kleiner wird, so kann man 37·56 als den über feuchter Luft bei normalem Druck und bei Zimmertemperatur erreichbaren Maximalwassergehalt des Meerschaumes von Kraubath ansehen. Bei höherer Temperatur werden sich andere Zahlen ergeben. Der maximale Wassergehalt bei Zimmertemperatur entspricht einer um ein geringes größeren Wassermenge, als der der Formel:

$$2\,MgO,\ 3\,SiO_2,\ 8\,H_2O$$

entsprechenden. Im nachstehenden ist unter 1 die Zusammensetzung des bei Zimmertemperatur gesättigten Meerschaumes von Kraubath ausgerechnet, unter 2 sind die Zahlen für die Formel mit 8 Molekülen Wasser angeführt:

	1	2
MgO	18·58	19·88
CaO	0·12	—
FeO	0·53	—
SiO_2	43·23	44·59
H_2O	37·56	35·53
	100·00	100·00

Die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme ist besonders in den ersten 24 Stunden eine bedeutende. Die Wägungen und daher auch die Zahlen der vorstehenden Tabelle haben indessen nur einen Annäherungswert, da bei der Entnahme und der wenn auch noch so raschen Wägung ein kleiner Gewichtsverlust durch sehr rasche Wiederabgabe aufgenommenen Wassers nicht zu vermeiden war; dadurch sind auch die Angaben der Zeitintervalle nicht ganz genau, da ja immer eine bestimmte Zeit nötig war, damit das bei der Wägung verlorene Wasser wieder aufgenommen wurde.

Auch die Geschwindigkeit der Abgabe dieses so aufgenommenen Wasser wurde untersucht:

Nach	1/4 Stunde	betrug	der	Gewichtsverlust	3·03%
»	1/2	»	»	»	»	6·02
»	3/4	»	»	»	»	8·87
»	1	»	»	»	»	10·85
»	1 1/2 Stunden	»	»	»		12·68
»	2	»	»	»	»	13·97
»	3	»	»	»	»	16·69
»	4	»	»	»	»	17·89
»	5	»	»	»	»	22·69
»	6	»	»	»	»	23·78
»	8	»	»	»	»	24·11
»	12	»	»	»	»	24·18
»	24	»	»	»	»	24·31
»	36	»	»	»	»	24·19

Von allen den hier mitgeteilten Untersuchungen wird das Gleichgewicht bei dieser Reaktion am raschesten erreicht und auch die Geschwindigkeit, mit der die Veränderung des Wassergehaltes hier vor sich geht, ist die größte der bisher gefundenen; das Gleichgewicht dürfte wohl schon nach 12 Stunden erreicht gewesen sein, da die höhere Ziffer nach 24 Stunden wohl auf die schwankende Temperatur und den schwankenden Feuchtigkeitsgrad der Luft im Arbeitsraum zurückzuführen sein dürfte.

Aus allen den angeführten Versuchen folgt, daß sich der Wassergehalt des Meerschaumes nach der Dampftension seiner Umgebung richtet und daß bei dem vorliegenden Meerschaum die 4 Moleküle Wasser nur zufällig unserem Klima zukommen, daher diese $4H_2O$ durchaus keiner stöchiometrischen Zusammensetzung entsprechen. C. Doelter[1] verwarf auch die übliche Meerschaumformel und schrieb nH_2O.

Behandlung des Meerschaumes von Kraubath bei erhöhter Temperatur.

Die Behandlung bei einigen Temperaturen von 100° aufwärts ergab die nachstehenden Zahlen:

Bei 100°	entwichen	9·72 %	, davon	wieder	aufgenommen	.... 9·68 %
120	»	9·76	»	»	»	.... 9·53
130	»	9·79	»	»	»	.... 9·71
220	»	9·92	»	»	»	.........10·03
350	»	17·15	»	»	»	.... 5·17
450	»	18·17	»	»	»	.... —

Nach mehrstündigem Glühen über dem Meckerbrenner wurden nur 2·43 % Wasser aus der gewöhnlichen Luft des Arbeitsraumes wieder aufgenommen.

Auffällig ist nun zunächst, daß die Menge des bei 100° entweichenden Wassers mit der über Schwefelsäure abgegebenen vollkommen übereinstimmt; diese Menge entspricht ungefähr der Hälfte des Gesamtwassers, also 2 Molekülen.

[1] C. Doelter, Handbuch d. Min. Chem., II, 382.

Ähnliche Resultate sind schon öfters angegeben worden, z. B. von E. Weinschenk[1] und von H. Michel.[2] Es scheint daher doch ziemlich berechtigt zu sein, wenn man annimmt, daß im Meerschaum 2 Moleküle Wasser lockerer gebunden sind als die anderen beiden. Der größte Teil dieser fester gebundenen 2 Moleküle geht auch schon bei ziemlich niedriger Temperatur (500°) weg, was auch F. Zambonini[3] bei seinen Versuchen feststellte. Wie diese beiden Moleküle, die bei 100° im Meerschaum verbleiben, gebunden sind, ob es sich um Konstitutionswasser handelt oder nicht, läßt sich, wie ebenfalls Zambonini schon ausführte, nicht sagen, denn es entweicht kontinuierlich; die zahlenmäßigen Daten haben allerdings nur geringen Wert, denn der Meerschaum nimmt beim Erkaltenlassen in trockener Luft (im Exsikkator) ziemlich bedeutende Mengen Luft auf, wie Zambonini festgestellt hat.

Konstitution des Meerschaumes.

Es scheint mir nach dem Vorstehenden wahrscheinlich, daß dem Meerschaum das Silicat $2MgO, 3SiO_2, 2H_2O$ zugrunde liegt. Zambonini fand allerdings am Meerschaum von Kleinasien, daß über Schwefelsäure mehr als 2 Moleküle Wasser weggehen, während andere Untersuchungen mit meinen Resultaten im Einklang stehen.

Nun enthalten aber alle Meerschaume nach H. Michel's[4] Untersuchungen neben einem krystallinen Anteil auch einen kolloiden, der mehr oder weniger groß sein kann, gewöhnlich aber geringer ist als der krystallisierte. Auch der vorliegende Meerschaum enthält zwar nicht große, doch durchaus nicht unbedeutende Mengen dieses unter dem Mikroskop isotropen Gemengteiles. Es entsteht nun die Frage, welcher Zusammensetzung der kolloide Gemengteil entspricht. Dem rein krystallisierten, den A. Fersmann[5] als Parasepiolith bezeichnete, entspricht die Formel $2MgO, 3SiO_2 4H_2O$, wie die Analysen

[1] E. Weinschenk, Zeitschr. für Kryst., *27*, 574 (1897).

[2] H. Michel in Doelter's Handbuch d. Min. Chem., II, 377.

[3] F. Zambonini, l. c.

[4] H. Michel, Kolloidzeitschrift, *12*, 165 (1913).

[5] A. Fersmann, l. c.

Fersmann's gezeigt haben. Dieser Zusammensetzung entspricht auch der Meerschaum von Dorsey mine, den H. Michel[1] analysierte und der wenig kolloiden Anteil enthält; auch der von Kraubath, der nicht unbeträchtliche Mengen isotroper Partien zeigt, stimmt aufs beste mit dieser Formel (für unsere Klimaten) überein. Es muß demnach kolloider und krystallisierter Anteil chemisch ident sein, in unserem Klima auch der Wassergehalt, denn sonst könnten die drei Analysen nicht übereinstimmen. Leider ist bei den wenigen Analysen, die hier noch in Betracht kämen, gewöhnlich zu wenig über die Art der Wasserbestimmung gesagt.

Eine weitere Frage wäre nun die, welcher der beiden Gemengteile ist an der Wasseraufnahme beteiligt, welcher der beiden Gemengteile verursacht, daß der Wassergehalt von der Dampftension der Umgebung abhängig ist? Der von Zambonini untersuchte Meerschaum aus der Umgebung von Paris, der nach seinen Angaben vollkommen krystallisiert war, also jedenfalls einen sehr geringen Anteil der kolloiden Komponente besaß, nahm nach teilweiser Entwässerung über Schwefelsäure beim Exponieren über Wasser um 11·49% mehr Wasser auf, als er ursprünglich besessen hatte. Beim dichten Meerschaum von Kleinasien, der jedenfalls größere Mengen dieses kolloiden Anteiles besaß, betrug diese Zunahme 11·26% und der Meerschaum von Kraubath nahm 23·90% mehr Wasser auf. Diese Wasseraufnahmen sind nun so bedeutend, daß man sie wohl kaum als eine Funktion des kolloiden Anteiles allein wird auffassen können, um so mehr, da der französische Meerschaum doch nur wenig kolloide Substanz enthalten haben dürfte. Die Fähigkeit, Wasser in bedeutenden Mengen aufzunehmen, ist daher wohl eine allgemeine Eigenschaft des Meerschaumes und nicht nur an den kolloiden Gemengteil gebunden. Danach unterscheiden sich die beiden Gemengteile nur durch ihren Dispersitätsgrad, eine Annahme, die ja P. P. v. Weimarn für alle sogenannten Kolloide oder Dispersoide, wie er sie nennt, macht.

---

[1] H. Michel in Doelter's Handbuch d. Min. Chem., II, 377.

Es scheint mir demnach am wahrscheinlichsten anzunehmen: Der Meerschaum besteht aus dem Silikat $2MgO, 3SiO_2, 2H_2O$, das wechselnde Mengen von Wasser adsorbiert, die in unseren Klimaten 2 Moleküle H_2O betragen und eine stöchiometrische Zusammensetzung des Minerales Meerschaum vortäuschen. Der Dispersitätsgrad des Silikates ist ein sehr verschiedener und darauf ist in erster Linie die so verschiedene Geschwindigkeit in der Wasserabgabe und in der Wasseraufnahme der einzelnen Meerschaumvorkommen zurückzuführen. Durch diesen Umstand wird auch die verschiedene Struktur der einzelnen Vorkommen bedingt.

Es wäre von Interesse, den Sättigungspunkt dieses Silikates zu bestimmen; dieser Punkt des maximalen Wassergehaltes wird von Druck, Temperatur und Feuchtigkeitsgrad abhängig sein. Der Realisierung dieses Punktes steht aber dadurch schon eine große Schwierigkeit entgegen, daß diese wasserreichen Produkte durch ihre rasche Wasserabgabe eine auch nur einigermaßen genaue Wägung sehr erschweren.

F. Zambonini nimmt für den Meerschaum die Micellarstruktur im Sinne von van Bemmelen an und dieser Annahme steht nichts entgegen; sie hat dadurch schon ziemliche Wahrscheinlichkeit, als der Meerschaum nach seinen Untersuchungen andere Stoffe, wie Alkohol, Ammoniak, Aceton etc. zu adsorbieren vermag. Diese Micellarstruktur wird durch die Temperaturerhöhung immer mehr zerstört und der Meerschaum vermag dann immer weniger Wasser zu adsorbieren, wie die Versuche gezeigt haben.

Ein wichtiger Faktor für die Erklärung der Konstitution, die Genesis des Minerales gibt uns geringe Anhaltspunkte, da wir nur wissen, daß sich der Meerschaum aus dem Serpentin bildet.

Genesis des Meerschaumes.

In Kraubath kommt der Meerschaum als Einlagerung im Magnesit vor und es erscheint demnach nicht unwahrscheinlich, daß sie gleichzeitig entstanden sind. In

welchen Beziehungen diese beiden Umwandlungsprozesse stehen könnten, darüber soll im folgenden gesprochen werden.

Bei der Bildung des Meerschaumes aus Serpentin ist hervorzuheben, daß bei diesem Prozesse eine an Kieselsäure reichere Verbindung entsteht, als es das Ausgangsmineral war. Es muß entweder Kieselsäure zugeführt werden und man kann dann die Meerschaumbildung durch folgende Gleichung darstellen:

$$\underbrace{H_4Mg_3Si_2O_9}_{\text{Serpentin}} + CO_2 + SiO_2 + 2\,H_2O = \underbrace{H_8Mg_2Si_3O_{12}}_{\text{Meerschaum}} + \underbrace{MgCO_3}_{\text{Magnesit}} \qquad (I)$$

Es kann aber auch ein größerer Teil des Magnesiums aus dem Serpentin zur gleichzeitigen Bildung von Magnesit führen:

$$3\,(H_4Mg_3Si_2O_9) + 5\,CO_2 + 2\,H_2O = 2\,(H_8Mg_2Si_3O_{12}) + 5\,MgCO_3 \qquad (II)$$

Von diesen beiden Reaktionsgleichungen erscheint mir die zweite die wahrscheinlichere, bei der eine Zufuhr von Kieselsäure nicht nötig ist, sondern nur durch Einwirkung von CO_2 und Wasser auf den Serpentin sich der Meerschaum bildet. Zur Erklärung dieser Zufuhr von Kieselsäure von außen her könnte man jedoch folgende Annahme machen. Es würde sich zuerst nach der bekannten Reaktionsgleichung:

$$H_4Mg_3Si_2O_9 + 3\,CO_2 = 3\,MgCO_3 + 2\,SiO_2 + 2\,H_2O \qquad (III)$$

Magnesit bilden. Dieser Vorgang ist nur bei niedriger Temperatur möglich, da nur bei dieser die Kohlensäure eine stärkere Säure als die Kieselsäure ist. Wenn nun ein Teil der bei dieser Reaktion frei gewordenen Kieselsäure in Lösung bleibt, so kann unter Zuhilfenahme von freier CO_2 sich weiter aus Serpentin nach der Gleichung (I) Meerschaum bilden. Der Ursprung dieser hiezu notwendigen Menge von CO_2 ist aber nicht leicht zu erklären, denn bei der Bildung von Magnesit nach der Gleichung (III) ist alle Kohlensäure aus der Lösung entwichen. Auch wenn man einen Überschuß an CO_2 bei dieser Reaktion annimmt, so kann sich der Magnesit doch erst dann bilden, wenn alle freie Kohlensäure aus der Lösung

entfernt worden ist. Dies hat allerdings zur Voraussetzung, daß die Magnesitbildung durch Abscheidung des Carbonates infolge von Einengung der Lösung in bezug auf den CO_2-Gehalt, also in der Nähe der Oberfläche erfolgt ist; ein Vorgang, den man allgemein für die Bildung des amorphen Magnesits annimmt. Soll also nach erfolgter Carbonatbildung die Entstehung des Meerschaumes nach Gleichung (I) vor sich gehen, dann müßte man eine neue Anreicherung der Lösung an Kohlensäure annehmen, die sehr unwahrscheinlich ist.

Es wäre allerdings auch daran zu denken, daß die Bildung von Meerschaum ohne die Einwirkung von Kohlensäure erfolgt sein könnte, etwa nach folgender Gleichung:

$$2\,(H_4Mg_3Si_2O_9) + 8\ H_2O + 5\ SiO_2 = 3\,(Hg_8Mg_2Si_3O_{12}) \qquad (IV)$$

Hiezu sind allerdings bedeutende Mengen von SiO_2 notwendig.

Wahrscheinlicher erscheint mir der Vorgang nach der Gleichung (II), also die gleichzeitige Bildung von Magnesit und Meerschaum. Da in Kraubath nur sehr wenig Meerschaum neben sehr viel Magnesit vorkommt, so würde sich eine Kombination der Gleichungen (III) und (II) ergeben und das Umbildungsergebnis nach der Gleichung (III) würde quantitativ weit größer sein als das nach der Gleichung (II). Es würde sich also in Kraubath aus Serpentin, Kohlensäure und Wasser bilden: Magnesit, Meerschaum und Opal. Hiezu treten noch eine Reihe anderer sekundärer Umwandlungsprodukte, auf die hier aber nicht näher eingegangen werden soll.

Wenn Meerschaum an anderen Fundorten im Serpentin ohne Magnesitbildung vorkommt, so wird man für einen solchen Fall die Gleichung (IV) annehmen können und an eine Zufuhr von SiO_2 denken müssen; oder es bildete sich auch das Carbonat nach der Gleichung (I) oder (II), wurde aber (vielleicht später in Lösung gegangen) fortgeführt.

Durch Einwirkung von Wasser allein ist aber auch die Bildung von Meerschaum und die eines Magnesiumhydrates möglich und es wird die folgende Gleichung auch an Stelle von (IV) treten können:

$$3\,(H_4Mg_3Si_2O_9) + 7\ H_2O = 2\,(H_8Mg_2Si_3O_{12}) + \underbrace{5\ Mg(OH)_2}_{\text{Brucit}} \qquad (V)$$

Zu diesem Vorgange ist eine Kieselsäurezufuhr nicht nötig und die Einwirkung von Wasser allein auf den Serpentin würde die Umwandlung bewirken. Diese Reaktion würde eine ganz beträchtlich längere Zeit in Anspruch nehmen und durch eine eventuelle Temperaturerhöhung gefördert werden.

Ich habe schon vor mehreren Jahren diesbezügliche Versuche gemacht, über die an anderer Stelle im Zusammenhange mit Untersuchungen an Calcium- und Magnesiumcarbonaten eingehender berichtet werden wird. Diese Versuche ergaben eine ziemlich bedeutende Löslichkeit des Serpentins in kohlensäureführendem Wasser, die im Verhältnis mit der Kohlensäuremenge ansteigt. Während 100 *g* H_2O, in die durch kurze Zeit Kohlensäure eingeleitet worden war, von 1 *g* Serpentin im zugeschmolzenen Glasrohre bei gewöhnlicher Temperatur 3·68% zu lösen vermochten, von denen 3·07% auf MgO und 0·23% auf SiO_2 entfielen, vermochte gewöhnliches Quellwasser (also sehr arm oder fast frei von CO_2) in der gleichen Zeit unter sonst gleichen Bedingungen nur 0·29% des Serpentins zu lösen. Gewöhnliches Wasser vermag somit den Serpentin zwar auch, aber nur um vieles schwächer anzugreifen.

Da in Kraubath der Magnesit teilweise auch im Olivinfels, der allerdings bereits in der Richtung auf Serpentin mehr oder weniger in Umwandlung begriffen ist, vorkommt und gerade an der Fundstelle des Meerschaumes kein vollständiger Serpentin (Serpentin als Endprodukt) das Muttergestein der Magnesit-Meerschaumbildung ist, so sei darauf hingewiesen, daß auch Olivin als Ausgangsmineral für die Meerschaumbildung in Betracht kommen kann. Löslichkeitsversuche an Olivin ergaben in gleicher Weise wie mit Serpentin ausgeführt, daß 100 *g* H_2O, das CO_2 enthielt — die Durchleitung war mit derselben Stärke und gleichlang erfolgt, wie bei dem früheren Versuche, so daß annähernd gleiche Konzentrationen angenommen werden konnten — nur 1·10% im gleichen Zeitraume zu lösen imstande seien. Natürlich wird ein derartiger Zersetzungsvorgang in der Natur in erster Linie zur Bildung von Magnesit führen, wie sie auch tatsächlich nach bekannter Gleichung vor sich geht. Die Reaktions-

gleichung für den Fall, daß sich auch Meerschaum bildet, würde lauten:

$$\underbrace{3\,(Mg_2SiO_4)}_{\text{Olivin (Forsterit)}} + 4\,CO_2 + 4\,H_2O = H_8Mg_2Si_3O_{12} + 4\,MgCO_3. \quad \text{(VI)}$$

Meerschaumbildung durch Einwirkung von gewöhnlichem Wasser und unter Zufuhr von Kieselsäure von außen her ließe sich in etwa folgender Weise formulieren:

$$Mg_2SiO_4 + 2\,SiO_2 + 4\,H_2O = H_8Mg_2Si_3O_{12}. \quad \text{(VII)}$$

Versuche mit gewöhnlichem Wasser wurden an Olivin mit Erfolg nicht ausgeführt, da bei der verhältnismäßig kurzen Dauer derartiger Laboratoriumsversuche das Ergebnis quantitativ-zahlenmäßig nicht darstellbar ist.

Im Kraubather Olivinfels-Serpentingebiet kommt aber auch das Magnesiummetasilikat, der Bronzit, vor. Während dieses Magnesiumsilikat im allgemeinen den Agentien der Serpentinisierung gegenüber standzuhalten vermochte, scheint dies beim Carbonatisierungsprozesse nicht der Fall gewesen zu sein; denn sehr häufig findet man den Bronzit im Serpentin in gleicher Weise, wie er im Olivinfels vorkommt, niemals aber fand ich ihn bisher im Carbonat. Würde aus Bronzit Meerschaum entstehen, so könnte man diese Umwandlung wie folgt formulieren:

$$\underbrace{3\,(MgSiO_3)}_{\substack{\text{Bronzit} \\ \text{(Enstatit)}}} + CO_2 + 4\,H_2O = H_8Mg_2Si_3O_{12} + MgCO_3 \quad \text{(VIII)}$$

oder ohne die Carbonatbildung:

$$2\,(MgSiO_3) + SiO_2 + 4\,H_2O = H_8Mg_2Si_3O_{12}. \quad \text{(IX)}$$

Versuche über die Angreifbarkeit des Bronzits durch Kohlensäure enthaltendes Wasser ergaben eine Löslichkeit von $0 \cdot 53\,^0/_0$. Mit Wasser allein wurden auch hier aus demselben Grunde wie früher keine Untersuchungen angestellt.

Sowohl bei der Zersetzung des Olivins wie auch des Bronzits war das FeO nicht berücksichtigt worden, also an ihrer Stelle in den Formeln Forsterit und Enstatit angenommen worden. Das Eisen macht sich bei diesen Umwandlungsvorgängen durch die Bildung von Hydroxyden bemerkbar oder

es vertritt FeO das MgO zu geringem Teile in den neu gebildeten Produkten.

Die durch CO_2 erhöhte Löslichkeit der Magnesiasilikate machen es wohl am wahrscheinlichsten, daß sich der Meerschaum gleich wie der Magnesit durch Einwirkung von CO_2 enthaltendem Wasser gebildet hat.

Die Umschmelzung des Meerschaumes.

Wenn man Talk, also das Silikat $3\,MgO, 4\,SiO_2, H_2O$ umschmilzt, so erhält man nach C. Doelter[1] Enstatit, Klinoenstatit, Glas und öfters reichlich Olivin. Wenn man Serpentin umschmilzt, so erhält man, wie G. A. Daubrée[2] fand, nach der Gleichung:

$$H_4Mg_3Si_2O_9 = Mg_2SiO_4 + MgSiO_3 + 2\,H_2O$$

Enstatit und Olivin, während ich bei wiederholten Versuchen stets nur Olivin erhalten konnte.[3]

In gleicher Weise wurde nun der Meerschaum von Kraubath untersucht. Es wurden zwei Versuche im Ruhstratt-Kohlekurzschlußofen gemacht; das Material war vorher entwässert worden, so daß also das Silikat $2\,MgO, 3\,SiO_2$ vorlag. Die Bildungstemperatur des resultierenden Schmelzproduktes war in beiden Proben bei ca. 1800—1900° gelegen. Es hatte sich eine durchaus krystallisierte Schmelze gebildet; in einem der beiden Versuche waren in Hohlräumen spießige Krystalle entstanden, die aber sehr schlecht ausgebildet waren, so daß an eine Messung gar nicht zu denken war. Sie waren auch so spröde, daß kein brauchbares optisches Präparat hergestellt werden konnte. Es konnte nur erkannt werden, daß die Krystalle homogen waren. Es wurde daher eine Analyse ausgeführt:

	1	2	3	4	5
MgO	33·32	33·60	34·44	30·79	39·97
CaO	0·25	0·21	0·21	—	—
FeO	0·79	0·98	1·00	—	—
SiO_2	63·24	62·80	64·35	69·21	60·03
Substanz	1·45	1·62	—	—	—
	99·05	99·21	100·0	100·0	100·0

[1] C. Doelter, Handb. d. Min.-Chem., I/I. 369.

[2] G. A. Daubrée, Compt. Rendus, l'Acad. d. Sc., Paris, *62*, 661 (1866).

[3] H. Leitmeier in C. Doelter's Handb. d. Min.-Chem., II/1, 416.

1. Analyse der zweiten Schmelze, die keine isolierbaren Krystalle lieferte.

2. Analyse der Krystalle.

3. Diese Analyse nach Abzug der fremden durch den verwendeten Graphittiegel in die Substanz gelangten Beimengungen auf 100% umgerechnet.

4. Die Zahlen nach 2 MgO, 3 SiO_2.

5. Die theoretische Zusammensetzung von Enstatit (MgO, SiO_2).

Es hatte sich bei der Umschmelzung somit Enstatit gebildet, der aber einen nicht unbedeutenden Überschuß an Kieselsäure enthält. In ihrem Äußeren und der Art des Auftretens nach glichen die erhaltenen Krystalle auch denen von künstlichem Enstatit, der, wie C. Doelter und E. Dittler[1] ausführen, leicht in Krystallen zu erhalten ist, wenn man dafür sorgt, daß in der Schmelze Hohlräume auftreten. Die eben genannten stellten künstlichen Enstatit aus Schmelzen dar, der einen Überschuß von SiO_2 enthielt.

In dem vorliegenden Falle entspricht der erhaltene Enstatit dem Verhältnis 9 SiO_2, 7 MgO. Wahrscheinlich handelt es sich hiebei um feste Lösung, so daß also das Magnesiummetasilikat imstande ist, nicht unbedeutende Mengen von SiO_2 in fester Lösung aufzunehmen.

---

[1] C. Doelter und E. Dittler, Sitzungsber. d. Akad. der Wiss., Wien, Math.-nat. Klasse, *121*, 908 (1912).